

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-096202

(43)Date of publication of application : 11.04.1995

(51)Int.Cl.

B01J 35/02
B01J 21/06
B01J 35/06
C02F 1/32
C02F 1/58

(21)Application number : 04-143692

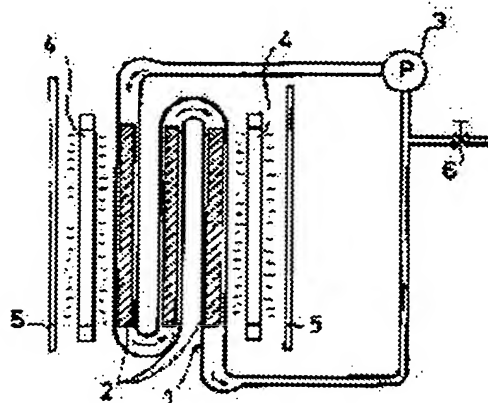
(71)Applicant : MURABAYASHI MASAYUKI
ITO KIMINORI
NIPPON MUKI CO LTD

(22)Date of filing : 11.05.1992

(72)Inventor : MURABAYASHI MASAYUKI
ITO KIMINORI
KAWASHIMA KOICHI
MASUDA RYUJI
TAKAHASHI WATARU**(54) PHOTOCATALYST FOR TREATING HARMFUL SUBSTANCE CONTAINED IN LIQUID, AND TREATING DEVICE THEREFOR****(57)Abstract:**

PURPOSE: To treat harmful substance contained in liquid with high efficiency and maintain high efficiency over a long period without peeling off and falling of titanium oxide by forming the film of titanium oxide on each heat resistant fiber itself of woven fabric constituted of heat resistant fiber having light transmission properties.

CONSTITUTION: In a photocatalyst 2 for treating harmful substance contained in liquid, the film of titanium oxide is formed on each heat resistant fiber itself of woven fabric constituted of heat resistant fiber having light transmission properties. The photocatalyst 2 for treating harmful substance contained in liquid is arranged in a vessel 1 made of a transparent quartz tube. A solution containing harmful substance is circulated and passed into the vessel 1 through a pump 3. Harmful substance is treated by applying light from a light source 4 provided in the vicinity of the vessel 1. Thereby, since the specific surface area of the film on woven fabric is larger in the several degrees in comparison with the case for covering the rod and the sphere of glass with the film, contact area with water is increased. Further light is sufficiently transmitted to the inside and treatment efficiency is drastically enhanced because of material in which woven fabric having light transmission properties is covered with titanium oxide.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 19.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3358826

[Date of registration] 11.10.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-96202

(43) 公開日 平成7年(1995)4月11日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J	35/02	J 8017-4G		
	21/06	M 8017-4G		
	35/06	A 8017-4G		
C 0 2 F	1/32	Z A B		
	1/58	A		

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全5頁)

(21) 出願番号 特願平4-143692

(22) 出願日 平成4年(1992)5月11日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成4年3月16日
 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第63春季年会
 1992年講演予稿集I」に発表

(71) 出願人 591095476
 村林 眞行
 神奈川県横浜市旭区笹野台四丁目25番14号

(71) 出願人 390001133
 伊藤 公紀
 東京都目黒区目黒本町1丁目16番13号 マ
 ンションニューメグロ906

(71) 出願人 000232760
 日本無機株式会社
 東京都千代田区神田錦町3丁目1番地

(72) 発明者 村林 眞行
 神奈川県横浜市旭区笹野台4-25-14

(74) 代理人 弁理士 清水 善▲廣▼

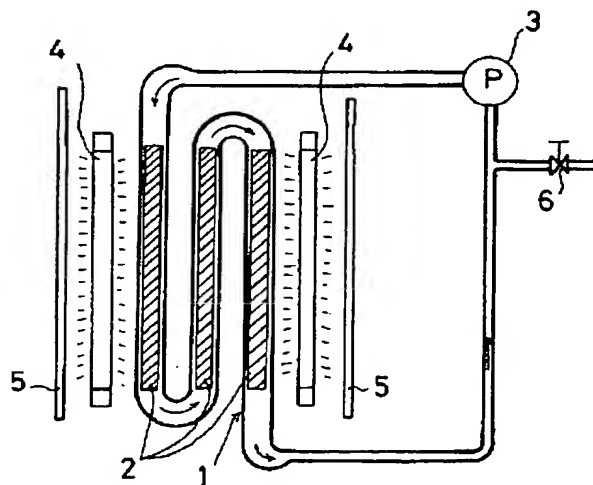
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液中有害物質処理用光触媒及び液中有害物質処理装置

(57) 【要約】

【構成】 光透過性を有する耐熱性繊維からなる織布の各耐熱性繊維自体に酸化チタンの被膜を形成したことを特徴とする液中有害物質処理用光触媒を、有害物質を含む溶液を通過させる容器内に配置し、該光触媒に光照射する。

【効果】 本発明による光触媒は、光透過性が良く、かつ水との接触面積が大きいため、液中の有害物質を高効率で処理できるという効果を有する。また、織布を構成する繊維の一本一本に均一にかつ強固に酸化チタン膜が被覆されているため、酸化チタンの剥離や脱落がなく、長期に亘り高効率を維持し、また、水の濁りもないので粉体等を回収する必要がないという効果を有する。また、フレキシブル性を有するので、複雑な形状の容器にも適用することが可能となり、カラム化も可能であるという効果を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光透過性を有する耐熱性繊維からなる織布の各耐熱性繊維自体に酸化チタンの被膜を形成したことを特徴とする液中有害物質処理用光触媒。

【請求項 2】 前記耐熱性繊維はガラス繊維であることを特徴とする請求項 1 記載の液中有害物質処理用光触媒。

【請求項 3】 前記酸化チタンの被膜は、該織布に光硬化樹脂と加熱により酸化チタンになる前駆体とを相溶性のある溶媒に溶解してなる溶液を保持させ、該保持された溶液中の光硬化樹脂を光硬化させた後、該織布を乾燥し、焼成することにより形成したものであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の液中有害物質処理用光触媒。

【請求項 4】 前記酸化チタンに貴金属類を担持させたことを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の液中有害物質処理用光触媒。

【請求項 5】 有害物質を含む溶液を通過させる容器内に前記請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の液中有害物質処理用光触媒を配置すると共に該液中有害物質処理用光触媒に光を照射するための光源を備えたことを特徴とする液中有害物質処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光を照射することにより液中に存在するトリクロロエチレン、クロロホルム、ダイオキシン等の有機ハロゲン化合物や、シアン、農薬成分等の有害物質を効率良く分解、除去したり或いは液中に存在する菌を殺菌して低減したり等して液中有害物質を処理できる液中有害物質処理用光触媒とそれを利用した液中有害物質処理装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、光触媒を利用して液中の有害物質を処理する方法としては、酸化チタン粉末を液中に分散させてこれに有害物質を含む溶液を流し込み、光を照射して分解処理する方法や、ガラス棒やガラス球に酸化チタン膜を被覆したものを液中に配置し、これに有害物質を含む溶液を流し込み、光を照射して分解処理する方法が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記従来の酸化チタン粉末を液中に分散させる方法は、粉末と液体を分離するために下流側にろ過膜を設ける必要があり、そのために圧力損失が高くなるという欠点を有する。また、粉末を液中に分散させると光が最外層のみで吸収され、照射光が内部まで透過しにくくなり、処理効率が小さくなるという欠点を有する。また、前記従来の酸化チタン膜を被覆したガラス棒やガラス球を用いる方法は、粉末を回収するろ過膜を設置する必要はなく、光も透過するが、水との接触界面が少なくなり処理効率が

悪いという欠点を有する。本発明は前記欠点を解消することのできる液中有害物質処理用光触媒とそれを利用した液中有害物質処理装置を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するために、本発明の液中有害物質処理用光触媒は、光透過性を有する耐熱性繊維からなる織布の各耐熱性繊維自体に酸化チタンの被膜を形成したことを特徴とする。

【0005】 前記酸化チタンの被膜は、該織布に光硬化樹脂と加熱により酸化チタンになる前駆体とを相溶性のある溶媒に溶解してなる溶液を保持させ、該保持された溶液中の光硬化樹脂を光硬化させた後、該織布を乾燥し、焼成することにより形成したものであることが好ましい。

【0006】 前記光透過性を有する耐熱性繊維からなる織布としてはガラス繊維からなる織布が好ましく、またその目付け (g/m^2) は、特に限定されるものではないが、取扱い性や分解効率の観点から、一般には $100 \sim 900 \text{ g}/\text{m}^2$ 程度のものを用いる。尚、ガラス繊維の種類としては、石英ガラス、高石英ガラス、E ガラス、C ガラス、S ガラス、A ガラス等、光を透過させるものならばどのような組成でも構わないが、経済性の観点から E ガラス繊維が好ましい。また、アルミナ繊維等、光透過性を有する耐熱性繊維であれば、織布を構成する繊維の種類は何ら限定されるものではない。また、耐熱性繊維の平均繊維径は、特に限定されるものではないが、製造可能でしかも液体との接触面積を確保して効率を得るため $5 \sim 15$ ミクロンが好ましい。また、織布の織り方は平織、綾織、朱子織など、どのような織り方でも構わないが、光透過性の観点から平織が好ましい。また、打込み密度、厚さ、引張強度は特に限定されるものではないが、液体に対する強度の観点から、各々タテ、ヨコ共に $10 \sim 80$ 本/ 25 mm 、 $0.01 \sim 2.0 \text{ mm}$ 、 $5 \text{ kgf}/25 \text{ mm}$ 巾以上が好ましい。

【0007】 前記光硬化樹脂は、紫外線硬化樹脂、放射線硬化樹脂等、光エネルギーで硬化する樹脂であればよい。

【0008】 前記加熱により酸化チタンとなる前駆体としては、チタンアルコキシド、チタン塩化物、チタン硫化物、チタン金属酢酸塩等が使用できるが、前記光硬化樹脂との相溶性の関係から、アルコール類を相溶性溶媒とする場合はチタンアルコキシド、水を相溶性溶媒とする場合はチタン塩化物を選択することが好ましい。しかし、前記前駆体と光硬化樹脂が相溶する場合はどのような組み合わせを選択しても構わない。

【0009】 このようにして得られた光硬化樹脂と酸化チタン前駆体を含んだ溶液に、前記織布を浸漬するなどして、織布に溶液を保持させた後、光硬化樹脂が光硬化するエネルギーを有する光を照射し、酸化チタンの前駆体を含む溶液を硬化させる。

【0010】その後、乾燥機などにて織布を乾燥する。このときの乾燥温度は40～80℃の範囲で行うのが好ましい。

【0011】次に、乾燥した織布を焼成することにより、光硬化樹脂や酸化チタンの前駆体を構成している有機残基を取り除く。この焼成で酸化チタンの前駆体は酸化チタンに変化し、織布を構成する繊維一本一本に酸化チタンが被覆された織布が得られる。

【0012】酸化チタン被膜の厚みは、膜の接着性や光透過性から1ミクロン以下が好ましい。1ミクロンを越えると膜の剥離が生じ、水の濁りや処理効率の低下が生じる。また、光の透過性も悪くなり、織布内部まで光が到達しにくくなり分解効率的にも好ましくない。また、織布全体から考えると、被覆した酸化チタンの被覆量は織布全体に対して40重量%以下が好ましい。この場合も、40重量%を越えると光の透過性が悪くなり、酸化チタンの剥離も生ずるため好ましくない。尚、酸化チタンの厚みは、溶液の酸化チタン前駆体の濃度を調整するか、前記被膜作成工程を繰り返すことにより変化させることが可能である。

【0013】また、酸化チタンに貴金属類を担持するのが好ましく、この場合の貴金属類としては、白金、パラジウム、ロジウム、金、銀、ルテニウム等の金属及びその金属酸化物が好ましい。担持方法は、光析出法を用いれば容易である。

【0014】本発明の液中有害物質処理装置は有害物質を含む溶液を通過させる容器内に前記液中有害物質処理用光触媒を配置すると共に該液中有害物質処理用光触媒に光を照射するための光源を備えたことを特徴とする。前記装置は例えば、容器をプラスチック類、ホウ珪酸塩ガラス或いは、石英ガラス等による透明容器に構成して、該容器の外部から光を照射するようにしてもよく、或いは、該容器を特に透明容器にすることなく該容器内に光源を配置するようにしてもよい。また、光源は低圧水銀灯やブラックライト蛍光灯等、光硬化樹脂が光硬化するエネルギーを有するものであれば任意である。

【0015】

【作用】織布を構成する各光透過性を有する耐熱性繊維自体に酸化チタンの被膜を形成した織布は、ガラス棒やガラス球に被覆した場合に比べて被膜の比表面積が数段大きいので、水との接触面積が大きくなる。また、光透過性を有する織布に酸化チタン膜を被覆した材料ゆえ、粒子を分散させた如く光が吸収されることが少なく、織布の内部まで充分に光が透過する。そのため、液中の有害物質の分解等の処理効率が大幅に高くなる。また、酸化チタンの被膜は前記の如く耐熱性繊維一本一本に、均一にかつ強固に被覆されているため、高効率にもかかわらず酸化チタンの剥離が無く、従って水の濁りもなく、粒子状物を回収する必要もない。

【0016】この酸化チタンの表面に貴金属を担持させ

ると、電気化学的に有害物質の分解反応が促進されるため好ましい。

【0017】従来より知られているところの、溶液に被膜形成対象物を浸漬して被膜を形成する方法は、ガラス棒、ガラス球、ガラス板等の単一物に酸化チタン被膜を形成するのには適する。この方法で多くの繊維で構成されている織布に一度に酸化チタン膜を被覆する場合は、織布を酸化チタン前駆体溶液に浸漬し、該溶液を保持した織布を乾燥し、焼成するが、この場合、溶媒が乾燥されると同時に酸化チタン前駆体も表面に移行し、いわゆるマイグレーションが起きるため、酸化チタン前駆体は織布の表面に形成され、織布内部の繊維には被覆されない。しかしながら、織布に溶液を保持させた後、溶液を乾燥する前に酸化チタン前駆体と相溶媒を含む溶液を光照射により光硬化樹脂とともに固定させると、次の段階の乾燥においては相溶媒のみが乾燥され、その結果、前記従来法のように、相溶媒の乾燥と同時に酸化チタン前駆体が表面に移行することがなく、織布内部の繊維の表面にもそのまま残存する。この乾燥により、被覆物は織布を構成する繊維全体を固定していた状態から単一繊維の間に亀裂が生じ、繊維一本一本の周囲に酸化チタン前駆体と光硬化樹脂が被覆された状態になり、繊維が分離する。この状態の織布を焼成することにより、光硬化樹脂が除去され、酸化チタン前駆体のゲルが収縮し、更に酸化チタン前駆体が酸化チタンに変化し、繊維の垂直方向に収縮して、繊維一本一本に均一にかつ強固に酸化チタンが被覆されることになる。また、前記光触媒はフレキシブルであり、どのような形状の容器にも設置することができる。

【0018】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基づき説明する。図1は本発明液中有害物質処理装置の一実施例を示すもので、図中1は透明石英管からなる容器を示し、該容器1内には液中有害物質処理用光触媒2が配置され、該容器1内にポンプ3を介して有害物質を含む溶液を循環通過させるようにし、容器1の近傍に設けた光源4から光を照射して有害物質を処理するように構成してある。尚、図中5は集光用ミラー、6は有害物質を処理された溶液を取り出したり、或いは新たな有害物質を含む溶液を供給するための取入取出口を示す。

【0019】次に前記装置の使用例に即し、具体的な実施例を比較例と共に説明する。

(実施例1) 平均繊維径7ミクロンのEガラスモノフィラメント(単一繊維)約1000本からなるヤーンを織ってなる平織の目付け500g/m²、打込み密度タテ20本/25mm、ヨコ25本/25mm、厚さ0.5mm、引張強度100kgf/25mmのガラス織布(ガラスクロス)を、酸化チタン前駆体であるチタニソプロボキシド76gと紫外線硬化樹脂40g及び濃塩酸1gをエチルアルコール83gに溶解した溶液に浸漬

した。この溶液を保持させた織布を溶液から取り出し、水銀ランプを用いて紫外線を織布に照射し、光硬化樹脂を硬化させた。次に、60℃で1時間乾燥し、その後、毎分1℃の昇温速度で400℃まで昇温し、400℃で1時間保持することにより光硬化樹脂を完全に除去し、更に500℃で5時間焼成した。この処理でチタンイソプロポキシドはアナターゼ型を主体とする酸化チタンに変化し、更に織布を構成する繊維の一本一本に均一に、かつ強固に酸化チタンが被覆できた。この場合の酸化チタンの膜厚は約0.3ミクロンであり、また、被覆した酸化チタン膜の織布全体に対する量の比率は18重量%であった。この織布（触媒）を直径12mm、長さ500mmの透明石英管に詰め、反応液を通し、ポンプにより循環させた。反応液は再蒸留水に200mg/リットルのクロロホルムを溶解させた水溶液で、液温40℃で低圧水銀灯により照射した。約5時間の照射でクロロホルムの95%が分解された。この場合、水の濁りはなかった。次に反応液を取り替え、クロロホルムを同量溶解させた水溶液で同じ試験を行った。この試験を50回繰り返したが、水の濁りはなく、また、クロロホルムの分解効率は最初の値から低下することなく、高効率を保っていた。

【0020】（実施例2）実施例1で作成した織布（触媒）を直径12mm、長さ500mmの透明石英管に詰め、反応液を通し、ポンプにより循環させた。反応液は再蒸留水に200mg/リットルのトリクロロエチレンを溶解させた水溶液で、液温40℃で低圧水銀灯により照射した。約1時間の照射でトリクロロエチレンの95%が分解された。この場合、水の濁りはなかった。次に反応液を取り替え、トリクロロエチレンを同量溶解させた水溶液で同じ試験を行った。この試験を50回繰り返したが、水の濁りはなく、また、トリクロロエチレンの分解効率は最初の値から低下することなく、高効率を保っていた。

【0021】（実施例3）実施例1で作成した織布（触媒）を直径12mm、長さ500mmの透明石英管に詰め、反応液を通し、ポンプにより循環させた。反応液は再蒸留水に10ppmのシアンイオンを溶解させた水溶液で、液温40℃で低圧水銀灯により照射した。約1時間の照射でシアンイオンの95%が無機化され、無害物質に変わった。この場合、水の濁りはなかった。次に反応液を取り替え、シアンイオンを同量溶解させた水溶液で同じ試験を行った。この試験を50回繰り返したが、水の濁りはなく、また、シアンイオンの除去率は最初の値から低下することなく、高効率を保っていた。

【0022】（実施例4）実施例1で作成した織布（触媒）を直径12mm、長さ500mmの透明石英管に詰め、反応液を通し、ポンプにより循環させた。反応液は再蒸留水に200mg/リットルの農薬（BPMC）を溶解させた水溶液で、液温40℃で低圧水銀灯により光

照射した。約2時間の照射で農薬（BPMC）の95%が除去された。この場合、水の濁りはなかった。次に反応液を取り替え、農薬（BPMC）を同量溶解させた水溶液で同じ試験を行った。この試験を50回繰り返したが、水の濁りはなく、また、除去効率は最初の値から低下することなく、高効率を保っていた。

【0023】（実施例5）実施例1で作成した酸化チタンを被覆した織布（触媒）を塩化白金酸水溶液に浸漬して酸化チタンに対して10重量%の白金を担持し、光を照射することにより、白金が酸化チタンの表面に析出した織布を作成した。この織布（触媒）を直径12mm、長さ500mmの透明石英管に詰め、反応液を通し、ポンプにより循環させた。反応液は再蒸留水に200mg/リットルのクロロホルムを溶解させた水溶液で、液温40℃で低圧水銀灯により照射した。約30分の照射でクロロホルムの95%が分解された。この場合、水の濁りはなかった。次に反応液を取り替え、クロロホルムを同量溶解させた水溶液で同じ試験を行った。この試験を50回繰り返したが、水の濁りはなく、また、クロロホルムの分解効率は最初の値から低下することなく、高効率を保っていた。

【0024】（比較例1）実施例1で用いたガラス織布を、酸化チタンの前駆体であるチタニアゾルに浸漬した後、60℃で1時間乾燥し、その後500℃で5時間焼成した。この処理でチタニアゾルはアナターゼ型を主体とする酸化チタンに変化した。マイグレーションが起こり、酸化チタンは織布の表面付近に多く会合し、繊維間のブリッジングや粒子の塊が生じ、粉落ちがあった。この場合、被覆した酸化チタンの織布全体に対する量の比率は50重量%であった。この織布（触媒）を直径12mm、長さ500mmの透明石英管に詰め、反応液を通し、ポンプにより循環させた。反応液は再蒸留水に200mg/リットルのクロロホルムを溶解させた水溶液で、液温40℃で低圧水銀灯により照射した。約5時間の照射でクロロホルムの85%が分解されたが、酸化チタンの脱落により水がかなり濁った。次に反応液を取り替え、クロロホルムを同量溶解させた水溶液で同じ試験を行った。2回目は同条件で60%が分解し、3回目は50%が分解するとうように、反応液を取り替えて試験を行うたびに酸化チタンの脱落が起き、2回目以降は0%となり、触媒機能を失っていた。

【0025】

【発明の効果】このように、本発明による液中有害物質処理用光触媒は、光透過性が良く、かつ水との接触面積が大きいため、液中の有害物質を高効率で処理できるといった効果を有する。具体的には、液中に存在するトリクロロエチレン、クロロホルム、ダイオキシン等の有機ハロゲン化合物や、シアン、農薬成分等の分解処理をできるため、有機物を含んだ水を用いて超純水を作ることもしける。また、酸化チタン触媒の酸化力は非常に強い

め、水中に存在する菌を殺すこともできる。この例としては、生体の酵素であるC o Aの働きを光照射した酸化チタンによって止めて殺菌することができる。また、織布を構成する繊維の一本一本に均一にかつ強固に酸化チタン膜が被覆されているため、酸化チタンの剥離や脱落がなく、長期に亘り高効率を維持し、また、水の濁りもないので粉体等を回収する必要がないという効果を有する。また、フレキシブル性を有するので、複雑な形状の容器にも適用することが可能となり、カラム化も可能であるという効果を有する。

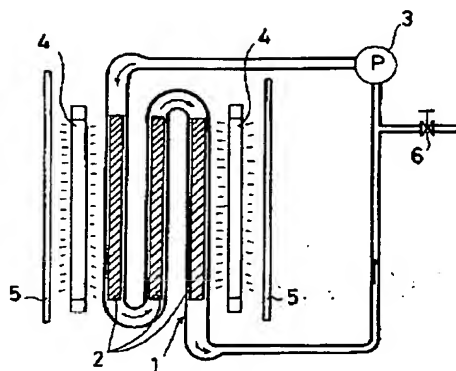
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明液中有害物質処理装置の一実施例の説明線図である。

【符号の説明】

- 1 容器
- 2 液中有害物質処理用光触媒
- 3 ポンプ
- 4 光源
- 5 集光用ミラー
- 6 取入取出口

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 公紀
東京都目黒区鷹番 1-14-11-106
(72)発明者 川島 孝一
岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会
社垂井工場内

(72)発明者 増田 竜司
岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会
社垂井工場内
(72)発明者 高橋 渉
岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会
社垂井工場内

THIS PAGE BLANK (USPTO)